Über die
reaktivierende Wirkung der Phenylsulfongruppe
auf aromatisch gebundenes Halogen oder Methyl

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ernst Wehmer
aus Magdeburg

Göttingen 1924

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei
von W. Fr. Kaestner

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1922 bis März 1924 im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche ausgeführt.

Für die liebenswürdige Unterstützung und Förderung bei meinen Arbeiten erlaube ich mir, Herrn Prof. Borsche meinen ergebensten Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken
meiner lieben Eltern.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1924.

Referent: Herr Professor Dr. Borsche.

Korreferent: Herr Professor Dr. Windaus.

Inhaltsangabe.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil.

I. Darstellung und Umsetzungen der beiden Phenyl-nitrotolyl-sulfone 9

II. Darstellung und Umsetzungen der beiden Phenyl(-nitrochlorphenyl)-sulfone 10

III. A) Versuche mit den Nitro-chlorphenylsulfinsäuren 14

B) p-Toluolsulfinsäure aus p-Toluolsulfochlorid und Natriummalonester 16

Experimenteller Teil.

I. 3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon 17

5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon 18

o-Nitro-p-phenylsulfon-stilben 18

p-Dimethylanilido(-o-nitro-p-phenylsulfon-phenyl)-azomethin . 18

2-Nitro-4-phenylsulfonbenzaldehyd 19

6,6′-Di(-phenylsulfon)-indigo 19

p-Nitro-o-phenylsulfon-stilben 19

p-Dimethylanilido(-p-nitro-o-phenylsulfon-phenyl)-azomethin . 20

4-Nitro-2-phenylsulfonbenzaldehyd 20

II. 6-Nitro-4-phenylsulfon-1-chlorbenzol 20

4-Nitro-6-phenylsulfon-1-chlorbenzol 21

Umsetzungen des 6-Nitro-4-phenylsulfon-1-chlorbenzols:

1. Mit Hydrazin 22

2. Mit Ammoniak 23

3. Mit Anilin 23

4. Mit Natriummalonester 23

5. Mit Natriumacetessigester 24

6. Mit Natriummethylat 24

Umsetzung des 2-Nitro-4-phenylsulfonanisols mit Hydrazin 25

Seite

7. Mit Natriumphenolat 25
β-2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin 25
0-Acetylderivat 26
0-Benzoylderivat 26
3,4-Diaminodiphenylsulfon 26
β-2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin-methyläther 27
Umsetzungen des 4-Nitro-6-phenylsulfon-1-chlorbenzols:
1. Mit Hydrazin 27
2. Mit Ammoniak 27
3. Mit Anilin 28
4. Mit Natriummalonester 28
5. Mit Natriumacetessigester 28
6. Mit Natriummethylat 29
7. Mit Natriumphenolat 29
β-4-Nitro-6-phenylsulfon-phenylhydroxylamin 29
Umsetzung des 4-Nitro-6-phenylsulfon-diphenyläthers mit Hydrazin 30

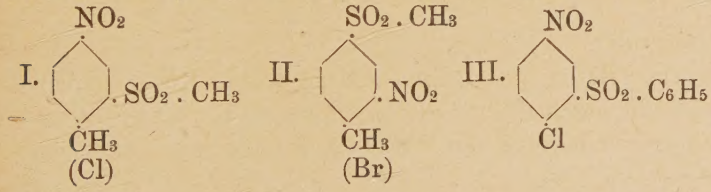
III. A) 3-Nitro-4-chlorphenylsulfinsäure 30
3-Nitro-4-chlorbenzol-1-methylsulfon:
1. Aus der Sulfinsäure 30
2. Nach der Methode von Wietig 31
3-Nitro-4-chlorphenyl-hydrochinonsulfon 32
Umsetzungen desselben:
1. Mit Hydrazin 32
2. Mit Anilin 33
2-Chlor-5-nitrophenylsulfinsäure 33
4-Nitro-6-methylsulfon-1-chlorbenzol 33
2-Chlor-5-nitrophenyl-hydrochinonsulfon 34
Salzsäureabspaltung daraus unter der Einwirkung von: Hydrazin, Ammoniak, Anilin, Natriummethylat . . 35
B. p-Toluolsulfinsäure aus p-Toluol-sulfochlorid und Na-malonester 36
p-Toluolhydrochinonsulfon 36

Einleitung.

Die reaktivierende Wirkung ungesättigter Atomgruppen äußert sich besonders auffällig in dreifacher Richtung:

1. in aliphatischen Verbindungen, indem dadurch ein oder mehrere Wasserstoffatome an demjenigen Kohlenstoffatom, das die reaktivierende Gruppe trägt, beweglich werden;
2. in aromatischen Verbindungen, indem
   a) die Wasserstoffatome einer Methylgruppe, die in o- oder p-Stellung zur reaktivierenden Gruppe steht, beweglich werden;
   b) indem Halogen am Kern in o- oder p-Stellung leicht ersetzbar wird.

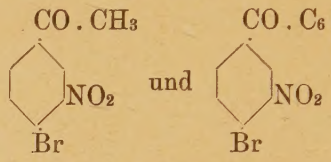
Die Wirkung der Sulfongruppe $> SO_2$ (beiderseitig an Kohlenstoff gebunden), die zuerst von Michael und Comey[1]) als reaktivierende Gruppe erkannt wurde, ist bis vor kurzem nur inbezug auf den ersten Fall untersucht worden. Erst Wietig[2]) hat die Versuche auf methylierte und halogenierte Sulfone der Benzolreihe ausgedehnt und dabei festgestellt, daß die $-SO_2 . R$-Gruppe hier, anders als in der aliphatischen Reihe, unter bestimmten Umständen (im Verein mit einer zu ihr m-ständigen Nitrogruppe) stark reaktivierend wirkt. Wietig hat seine Versuche vor allem mit den Methylarylsulfonen I und II angestellt,



1) Am. Chem. J. 7.[65].

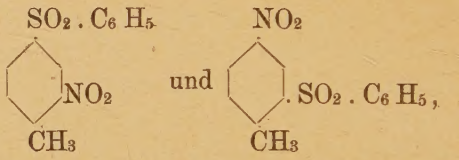
2) Diss. Göttingen 1921.

aber auch einige vorläufige Versuche mit dem Phenylaryl-sulfon III unternommen. Dabei hat er zu seiner Überraschung gefunden, daß das Halogen in diesem merklich schwieriger ersetzbar ist als in den Verbindungen I und II. Es schien also, als ob hier ähnliche Verhältnisse vorlägen wie bei den entsprechenden Abkömmlingen von Acetophenon und Benzophenon, z. B.

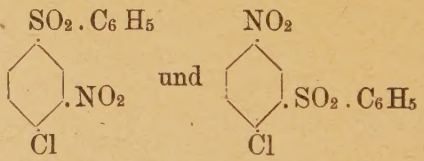


von denen nach den Erfahrungen von Stackmann[1]) die Methylketone ebenfalls die reaktionsfähigeren sind.

Ich habe nun an diese Beobachtung von Wietig angeknüpft und im ersten Teil meiner Arbeit die Reaktionsfähigkeit des Methyls in den beiden Phenyl-nitrotolyl-sulfonen



im zweiten Teil die Beweglichkeit des Halogens in den beiden isomeren Nitro-chlor-diphenylsulfonen



miteinander verglichen.

Im dritten Teil meiner Arbeit werde ich verschiedene Versuche beschreiben, die einen neuen bequemen Weg zu einigen der bereits von Wietig untersuchten, aber bisher

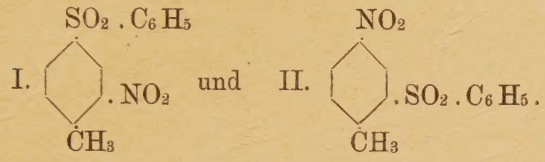
---

1) B. 49, 2222.

nur mühsam zu beschaffenden Methylsulfone erschließen sollten. Sie haben mich zu Ergebnissen geführt, die ebenfalls für die Weiterarbeit auf diesem Gebiet nicht ohne Wichtigkeit sein dürften.

Theoretischer Teil.

I. Darstellung und Umsetzungen der beiden Phenylnitrotolylsulfone.



Diese beiden Sulfone erhielt ich aus o- bezw. p-Nitrotoluol durch Sulfurierung, Überführen der Sulfosäuren in ihre Chloride und Umsetzung derselben mit Benzol nach Friedel-Krafts. Das 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon ist bereits von Norris[1]) und von Ullmann und Lehner[2]) beschrieben, doch erwies sich die Darstellungsvorschrift der letzteren (Zusatz von Schwefelkohlenstoff bei der Friedel-Craftsschen Reaktion) als wenig empfehlenswert, da nach meinen Erfahrungen hierdurch die Ausbeute nicht verbessert, sondern eher verschlechtert wird.

Um die Reaktionsfähigkeit der Methylwasserstoffatome zu prüfen, ließ ich auf beide Sulfone

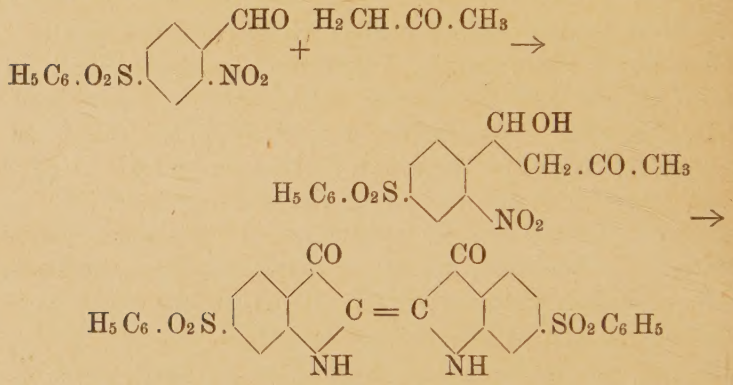
1. Benzaldehyd und
2. p-Nitrosodimethylanilin einwirken.

Die Umsetzung mit Benzaldehyd führte in beiden Fällen glatt zu Nitro-phenylsulfon-stilbenen und zwar infolge der Wirkung der Sulfongruppe, denn, wie Ullmann und Gschwind[3]) gezeigt haben, gelingt es nicht, o- und p-Nitrotoluol mit Benzaldehyd zu kondensieren.

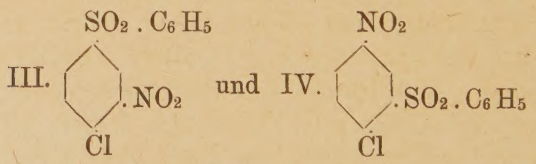
---

1) Am. Chem. J. 24.[475]. 2) B. 38.[736]. 3) B. 41.[2291].

Die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin erfolgte zwar weniger leicht und ergab selbst nach tagelangem Kochen nur mäßige und wechselnde Ausbeuten an p-Dimethylanilido-(nitro-phenylsulfon-phenyl)-azomethin, aber auch hier macht sich der Einfluß der Sulfongruppe geltend, da o- und p-Nitrotoluol nach den Angaben von Sachs und Kempf[1]) nicht in dieser Weise reagieren. Aus den Azomethinen stellte ich durch Spaltung mit Salzsäure die entsprechenden Aldehyde dar, und aus dem einen von diesen, dem 2-Nitro-4-phenylsulfon-benzaldehyd, durch Kondensation mit Aceton und Spaltung mit Natronlauge in guter Ausbeute den 6,6′ Di-(phenylsulfon)-indigo:



II. Darstellung und Umsetzungen der Phenyl(-nitro-chlorphenyl)-sulfone



Der Weg zu diesen Sulfonen führt von o- und p-Nitrochlorbenzol wiederum über die zugehörigen Sulfochloride,

1) B. 35.[1224].

die gleichfalls mit Benzol und Aluminiumchlorid umgesetzt werden. Das 6-Nitro-4-phenylsulfon-1-chlorbenzol ist schon von Stackmann[1]), allerdings auf anderem, weniger bequemen Wege erhalten worden: durch Nitrierung von p-Chlordiphenylsulfon. — Das 4-Chlor-5-nitrobenzolsulfochlorid, das bisher nur aus dem Natriumsalz der Sulfosäure und Phosphorpentachlorid gewonnen wurde, stellte ich mir durch Behandlung des o-Chlornitrobenzols mit Chlorsulfonsäure dar. Es schmolz bei 57° statt 40°[2]), ergab jedoch mit Ammoniumkarbonat ein Sulfamid vom richtigen Sm. 175°. P. Fischer hatte nur ein durch die p-Verbindung stark (über 15 %) verunreinigtes o-Chlornitrobenzol zur Verfügung; dadurch ist vermutlich seine abweichende Angabe zu erklären. Bei dem Sulfochlorid, das ich durch Sulfurierung von o-Nitrochlorbenzol und nachfolgende Chlorierung bereitet hatte, fand ich denselben Sm. von 57°.

Ein Versuch, das 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfochlorid ebenfalls mit Hilfe von Chlorsulfonsäure zu erhalten, mißlang. Das 4-Nitro-6-phenylsulfon-1-chlorbenzol hat Wietig bereits dargestellt, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute. Ich habe mich mit einigem Erfolge bemüht, dieselbe zu verbessern, indem ich die Versuchsbedingungen bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion entsprechend einem Verfahren von Olivier[3]) einer Abänderung unterzog. Hiernach schmilzt man zunächst das Sulfochlorid mit einer äquivalenten Menge Aluminiumchlorid zusammen und gibt erst dann einen Überschuß von Benzol dazu.

Die Umsetzungsfähigkeit des Chlors in den beiden Sulfonen wurde geprüft durch Einwirkung von Hydrazin, Ammoniak, Anilin, Natriummalonester und Natriumacetessigester. Die Komponenten traten in allen Fällen in Reaktion, doch ergab sich ein großer Unterschied zwischen

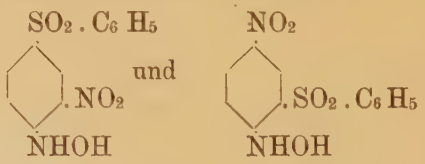
1) Diss. Göttingen 1913.[45].
2) B. 24[3187].
3) Rec. tr. ch. 35.[109].

beiden Isomeren. Während das „Stackmannsche Sulfon“ III, bei dem sich die NO_2-Gruppe in o-Stellung zum Chlor befindet, z. T. quantitativ und im übrigen mit zum mindesten guten Ausbeuten reagierte, erwies sich das Chlor im Wietigschen Sulfon“ IV als erheblich reaktionsträger. Doch fand auch hier immer wenigstens ein teilweiser Austausch gegen die neuen Substituenten statt.

Den Einfluß der Sulfongruppe auf die Beweglichkeit des Chlors erkennt man deutlich beim Vergleich der beiden Sulfone mit den Stammkörpern o- und p-Nitrochlorbenzol. Ich fand nämlich über den Austausch des Chlors im o-Nitrochlorbenzol gegen den Anilinrest in der Lit.[1]) die Angabe, daß nach 15 stündigem Kochen nur eine geringe Ausbeute zu erzielen war, während ich bei dem entsprechenden Sulfon bereits nach 5 Std. etwa 80% zu verzeichnen hatte; das isomere Sulfon — NO_2 in p-, SO_2R in o-Stellung zum Chlor — reagierte in der gleichen Zeit nur zu etwa 40%.

Die Umsetzung mit Natriummalonester, die bei o-Nitrochlorbenzol vollständig ausbleibt[2]), gelang bei dem zugehörigen 4-Phenylsulfon zu 70%; das 4-Nitro-6-phenylsulfon-1-chlorbenzol ergab unter gleichen Bedingungen nur 35% der theoretischen Ausbeute.

Angeregt durch Veröffentlichungen von Borsche[3]) setzte ich die beiden gechlorten Sulfone auch mit Natriummethylat und Natriumphenolat zu den entsprechenden Methyl- bezw. Phenyläthern um, in der Absicht, daraus die entsprechenden Hydroxylaminderivate



1) Schöpff B. 22. 903, 3281.
2) Diss. Stackmann S. 30.
3) B. 56. 1489, 1490.

zu gewinnen. Die Einführung des Methoxylrestes anstelle des Chlors in den Nitrochlorbenzolen erfolgt an sich schon verhältnismäßig leicht, nach Wohl[1]) zu 70% bei der o-, zu 65% bei der p-Verbindung, sodaß hier die Reaktionserleichterung durch die Sulfongruppe nicht so stark in Erscheinung tritt. Auch durch den Phenolrest läßt sich das Chlor der Nitrochlorbenzole ersetzen[2]), doch habe ich keine Angaben über das Maß der Umsetzungen gefunden.

Meine Versuche, zu den oben formulierten Hydroxylaminderivaten zu gelangen, hatten nur im ersten Falle Erfolg, bei dem ich von dem o-Nitro-p-phenylsulfondiphenyläther ausging. Dieses β-[2-Nitro-4-phenylsulfon]-phenylhydroxylamin habe ich noch durch die Acetyl- und die Benzoylverbindung charakterisiert und es außerdem zum 3,4-Diamino-diphenylsulfon reduziert.

Das isomere p-Nitro-derivat bildete sich selbst nach 5-tägigem Kochen von p-Nitro-o-phenylsulfon-diphenyläther mit alkoholischer Hydroxylamin-Lösung nur in ganz geringer Menge und war nicht analysenrein zu erhalten. Desgleichen reagiert der o-Nitro-p-phenylsulfon-phenylmethyläther weit schwieriger mit Hydroxylamin als der Phenyläther, wie dies auch von Borsche bei analogen Versuchen beobachtet wurde.

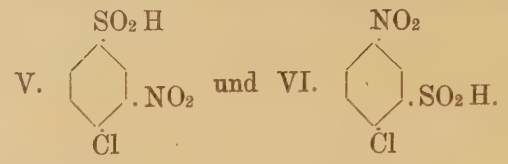
Ähnliches fand ich, als ich im Anschluß an diese Versuche die beiden Methyl- und Phenyläther mit Hydrazinhydrat zusammenbrachte. Die o-nitrierten setzten sich damit schon bei kurzem Kochen quantitativ um, die p-nitrierten selbst nach 1½ tägigem Erhitzen nur zu etwa 30%.

---

1) Wohl B. 39.[1951].

2) Haeussermann u. Teichmann B. 29.[1446].

III. A) Versuche mit den Nitro-chlorphenylsulfinsäuren.

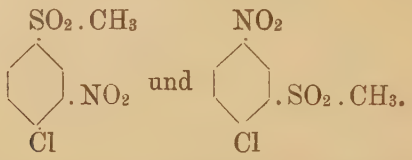


1. Darstellung.

Die 3-Nitro-4-chlorphenylsulfinsäure wurde dargestellt nach der Methode von Claasz[1]) durch Reduktion des 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfochlorids mit Zinnchlorür; dabei erwiesen sich wegen der Löslichkeitsverhältnisse meiner Sulfinsäure kleine Änderungen der Versuchsbedingungen als notwendig.

Die bereits bekannte 5-Nitro-2-chlorphenylsulfinsäure ist in guter Ausbeute erhältlich nach einem Verfahren von Sri Krishna[2]) durch Reduktion des entsprechenden Sulfochlorids mit Natriumsulfit.

2. Umwandlung in die Methylsulfone

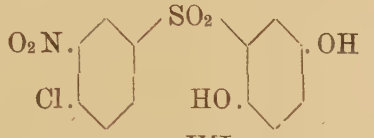


Beide Sulfinsäuren ergaben mit Natriummethylat und Jodmethyl die zugehörigen Methylsulfone, die bisher nur schwierig zu beschaffen waren.

Das 3-Nitro-4-chlorphenyl-1-methylsulfon stellte ich außer auf diesem Wege auch nach dem Verfahren von Wietig dar, der das analoge Br-haltige Sulfon beschreibt. Chlorbenzol wurde sulfuriert, in das p-Chlorbenzolsulfochlorid übergeführt, dieses mit Zinkstaub zur Sulfinsäure reduziert und daraus das p-Chlorphenylmethylsulfon hergestellt, das schließlich unter Kühlung mit Eis nitriert wurde.

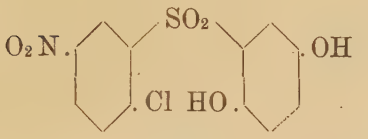
1) A. 380.[315]. (1911.)
2) J. Ch. Soc. 123.[157]. (1923.)

3. Anlagerung der Sulfinsäuren an Chinon und Reaktionen der (Nitro-chlor-phenylsulfon)-hydrochinone:



und

VII.

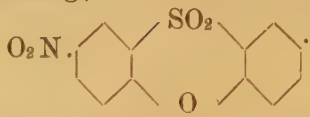


VIII.

Nach Hinsberg[1]) lagern sich die einfachen Sulfinsäuren leicht an Chinon an unter Bildung von 2,5-Dioxydiphenylsulfonen. Es war damit zu rechnen, daß meine mehrfach negativ substituierten Sulfinsäuren diese Reaktion nicht mehr zeigen würden. Wider Erwarten verlief aber die Reaktion mit beiden Sulfinsäuren ganz glatt. Damit ist ein neuer, sehr bequemer Weg zu Nitrochlor-diarylsulfonen mit reaktionsfähigem Halogen erschlossen. Von der Reaktionsfähigkeit des Chlors in den neuen Stoffen habe ich mich allerdings nur noch durch einige Orientierungsversuche überzeugen können. Dabei zeigte sich, daß das 3-Chlor-4-nitrophenylsulfon-hydrochinon (VII.) wenigstens mit Hydrazin und Anilin normal reagiert. Bei dem 5-Nitro-2-chlorphenylhydrochinonsulfon (VIII) verliefen die Umsetzungen anders, als ich vermutet hatte; hier wird das Chlor nicht durch den Rest der Base substituiert, sondern mit dem Wasserstoff einer Phenol-hydroxylgruppe als Chlorwasserstoff abgespalten. Es entstand immer dieselbe

1) B. 27. 3259.

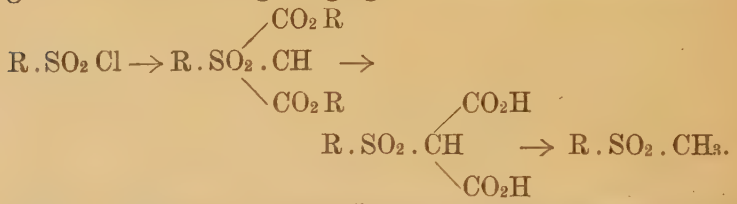
tricyklische Verbindung, 3-Nitro-6-oxy-phenoxthin-dioxyd[1]).



B) p-Toluolsulfinsäure aus p-Toluolsulfochlorid und Natriummalonester.

Wietig hat seine nitrierten Methylsulfone auf folgendem, ziemlich umständlichen Wege gewonnen:

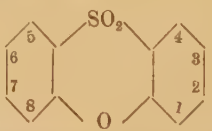
Sulfochlorid → Sulfinsäure → Methylsulfon → Nitromethylsulfon. Die Sulfinsäuren sind z. T. nicht leicht zugänglich und ziemlich veränderlich. Es schien möglich, ihre Darstellung zu vermeiden, wenn man im Sinne folgender Formulierung vorging:



Ich habe auf Grund dieser Überlegung p-Toluolsulfochlorid auf eine ätherische Aufschwemmung von Natriummalonester einwirken lassen. Aber die Umsetzung zwischen beiden verlief in ganz anderer Weise. Es bilden sich dabei vornehmlich p-Toluolsulfinsäure und Äthantetrakarbonsäureester, indem sich der zuerst entstandene p-Toluolsulfon-malonester mit Na-malonester umsetzt:

$$CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 = CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . Na + (CO_2C_2H_5)_2CH . CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

1) Der tricyklische Komplex



ist von Mauthner (B. 38 [1411]) als Phenoxthin-dioxyd bezeichnet worden.

Ähnliche Beobachtungen haben bereits Kohler und Mac Donald[1]) bei der Umsetzung von Natriumacetessigester mit p-Toluolsulfochlorid gemacht.

Vielleicht lassen sich diese Erfahrungen zu einem neuen Verfahren zur Gewinnung von Sulfinsäuren, die auf anderem Wege schwer zugänglich sind, verwerten.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Umsetzungen der Phenyl-nitrotolylsulfone I und II.

3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon,
$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^3$.

30 g o-Nitrotoluol werden mit 120 g rauchender Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten langsam in 500 ccm gesättigte Kochsalzlösung eingegossen; das Natriumsalz der 3-Nitro-4-methyl-benzolsulfosäure fällt aus. 60 g des getrockneten Salzes werden mit 70 g PCl_5 zum Schmelzen erwärmt; beim Eingießen in 1000 ccm Eiswasser bleibt das Sulfochlorid — fest oder zunächst flüssig — zurück; es wird aus Äther (durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels) umkristallisiert. Sm. 36°.

36 g Sulfochlorid werden in 100 g Benzol gelöst, 36 g $AlCl_3$ dazugegeben und etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Dann läßt man erkalten und zersetzt die Masse vorsichtig mit Eis; das Sulfon scheidet sich als gelber Niederschlag aus. Nun wird das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das zurückbleibende Sulfon aus Alkohol umkristallisiert; es schmilzt bei 115°. Ausbeute 40 g.

0,2027 g Sbst.: 9,1 ccm N (19°, 741 mm)
$C_{13}H_{11}O_4NS$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,13.

---

1) Am. Chem. J. 22. 227.

5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon,
$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3 (CH_3)^2 (NO_2)^5$.

30 g p-Nitrotoluol werden mit 120 g rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur behandelt und dann in das doppelte Volumen Wasser gegossen; beim Abkühlen kristallisiert die 5-Nitro-2-methylbenzolsulfosäure zum großen Teil aus. Sie wird über Glaswolle abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung mit Kalilauge neutralisiert; es scheidet sich das schwerlösliche Kaliumsalz aus.

45 g des getrockneten Salzes werden mit 60 g PCl_5 verrieben und auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt; dann wird in Eiswasser gegossen, das Sulfochlorid abgesaugt und aus Äther umkristallisiert. 35 g Sulfochlorid werden in 140 g Benzol gelöst, 30 g gepulvertes Aluminiumchlorid dazugegeben und einige Stunden schwach erwärmt, wobei sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Das Sulfon wird dann genau wie bei der oben beschriebenen isomeren Verbindung isoliert und aus Äther umkristallisiert. Sm. 158°.

2-Nitro-4-phenylsulfon-stilben,
$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3 (NO_2) . CH : CH . C_6H_5$.

3 g 3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon werden mit 1,5 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin im Ölbad auf 180° erhitzt; die braune harzige Schmelze liefert aus Eisessig gelbe Kristalle des Stilbens, die bei 183° schmelzen.

0,2437 g Sbst.: 8,3 ccm N (16°, 750 mm)
$C_{20}H_{15}O_4NS$ Ber. N 3,84 Gef. N 3,97.

4-Dimethylamino-anil des 2-Nitro-4-phenylsulfon-benzaldehyds,
$C_6H_5 . SO_2^1 . C_6H_3 (NO_2)^2 . CH : N C_6H_4 . N (CH_3)_2$.

2,8 g 3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon, 1,5 g p-Nitrosodimethylanilin und 2 g Soda in 50 ccm absolutem Alkohol werden 12—14 Stunden gekocht. Die braune Kristallmasse

wird abfiltriert, mit Alkohol und dann mit heißem Wasser gewaschen. Aus viel Alkohol erhält man glänzende dunkelrote Kristalle des Azomethins.

0,1164 g Sbst.: 10,1 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N_3S$ Ber. N 10,27 Gef. N 10,02.

2-Nitro-4-phenylsulfon-benzaldehyd,

$C_6H_5.SO_2.C_6H_3(NO_2).CHO$.

2 g Azomethin werden mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure, 12 ccm Wasser und 50 ccm Benzol 2 Stunden lang geschüttelt; nach Trennung der beiden Schichten wird das Benzol abdestilliert; es bleiben schwach orangegelbe Kristalle vom Sm. 119° zurück.

0,2095 g Sbst.: 8,9 ccm N (18°, 752 mm)

$C_{13}H_9O_5NS$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,93.

6,6′ Di(-phenylsulfon)-indigo.

0,5 g Aldehyd werden in wenig Aceton gelöst und tropfenweise mit 1%iger Natronlauge versetzt; die rote Lösung färbt sich hierbei dunkel. Sie wird in 50 ccm Wasser gegossen und noch etwas Natronlauge hinzugefügt; allmählich scheidet sich der neue Farbstoff als blauvioletter Niederschlag ab; er wird abgesaugt und mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 0,3 g; in heißem Eisessig ist er etwas löslich.

0,2487 g Sbst.: 11,7 ccm N (20°, 753 mm)

$C_{28}H_{18}O_6N_2S_2$ Ber. N 5,17 Gef. N 5,43.

Eine Probefärbung auf Seide und Baumwolle ergab ein helles Blau.

4-Nitro-2-phenylsulfon-stilben,

$H_5C_6.SO_2^2.C_6H_3(NO_2)^4.CH:CH.C_6H_5$.

3 g 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon werden mit 1,5 g Benzaldehyd und einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel im Ölbad auf 140° erhitzt. Zunächst schmilzt das Gemisch, ist aber bei 140° schon wieder fest; nach

10 Minuten läßt man erkalten und kristallisiert den Kuchen aus Eisessig um; das entstandene Stilbenderivat kristallisiert in Form gelber Nadeln vom Sm. 230°.

0,2731 g Sbst.: 9,2 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{20}H_{15}O_4NS$ Ber. 3,84% N Gef. 3,93% N.

4-Dimethylamino-anil des 4-Nitro-2-phenyl-sulfon-benzaldehyds,

$C_6H_5 . SO_2^2 . C_6H_3(NO_2)^4 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

2,7 g 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon werden mit 1,7 g Soda und 1,5 g p-Nitrosodimethylanilin in 30 ccm absolutem Alkohol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die grüne Farbe schlägt in dunkelrot um; nach dem Abkühlen wird das Azomethin abgesaugt. Das Filtrat wird nochmals mit etwas Soda mehrere Stunden gekocht, wieder abgesaugt und die rotbraunen Kristalle mit Wasser gewaschen und aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert.

0,0976 g Sbst.: 8,3 ccm N (18° 745 mm)

$C_{21}H_{19}O_4N_3S$ Ber. N 10,27 Gef. N 9,78.

4-Nitro-2-phenylsulfon-benzaldehyd,

$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3(NO_2) . CHO$.

2 g Azomethin werden mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure, 12 ccm Wasser und 50 ccm Benzol 2 Stunden lang geschüttelt. Die tiefrote Benzollösung hellt sich auf. Sie wird abgehoben und eingedunstet. Dabei bleiben hellrote Kristalle zurück, die bei 143° schmelzen.

0,2673 g Sbst. 11,7 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{13}H_9O_5NS$ Ber. N 4,81 Gef. N 5,08.

II. Darstellung und Umsetzungen der Nitro-chlor-diphenylsulfone III und IV.

2-Nitro-4-phenylsulfon-1-chlorbenzol,

$C_6H_5 . SO_2^4 . C_6H_3Cl^1 . NO_2^2$.

10 g o-Nitrochlorbenzol und 30 g Chlorsulfonsäure werden 2 Stunden lang auf 70—80°, dann kurze Zeit auf

130° erhitzt; nach dem Abkühlen wird die Schmelze vorsichtig auf viel Eis gegossen. Das entstandene 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfochlorid bildet eine gelbe krümelige Masse; aus Äther erhält man schwach gelbliche Nadeln vom Sm. 57°.

Um zu kontrollieren, ob ich das gesuchte Sulfochlorid wirklich vor mir hatte, stellte ich mir das Sulfamid daraus her, indem ich 1 g des Sulfochlorids mit 10 g Ammoniumkarbonat über kleiner Flamme erwärmte, mit Wasser übergoß und den Rückstand abfiltrierte; er bildete ein weißes kristallines Pulver vom Sm. 175°, übereinstimmend mit der Angabe von P. Fischer.

30 g Sulfochlorid in 120 ccm Benzol gelöst und mit 31 g Aluminiumchlorid versetzt, werden einige Stunden auf etwa 50° erhitzt; sobald die Salzsäureentwicklung nachläßt, kühlt man ab und zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis. Dann gibt man 15 ccm konzentrierte Salzsäure dazu, bläst das Benzol mit Dampf ab und saugt das abgeschiedene Sulfon ab; aus Alkohol kristallisiert es in Form gelblicher Nadeln, die bei 125° schmelzen. Ausbeute 70% der Theorie. Seine Eigenschaften stimmen überein mit dem von Stackmann auf anderem Wege erhaltenen Produkt.

4-Nitro-6-phenylsulfon-1-chlorbenzol,
$C_6H_5 . SO_2^2 . C_6H_3 Cl^1 . NO_2^4$.

Diese Verbindung wurde mit geringen Abweichungen nach der Vorschrift von Wietig[1]) dargestellt: 50 g p-Nitrochlorbenzol wurden mit 220 g 7%iger rauchender Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die erkaltete Schmelze vorsichtig in das doppelte Volumen Wasser gegossen. Nach einiger Zeit wird die ausgeschiedene 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure über Glaswolle abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und durch Übersättigen mit Natronlauge in das Natriumsalz überge-

1) Wietig Diss. S. 33.

führt. In üblicher Weise wird dann aus 55 g sulfosaurem Natrium und 60 g Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid hergestellt, das, aus Äther umkristallisiert, bei 88—89° schmilzt.

30 g dieses Sulfochlorids werden in 120 ccm Benzol gelöst, 31 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und einige Stunden auf höchstens 50° erhitzt; die zähe Masse wird dann mit Eis zersetzt, 15 ccm konzentrierte Salzsäure dazugegeben, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Kolbeninhalt filtriert. Auf dem Filter bleibt das Sulfon als bröcklige Masse zurück.

Da bei dieser Methode die Ausbeute an Sulfon sehr gering war, verfuhr ich nach einer Vorschrift von Olivier[1]). 10 g Sulfochlorid werden auf dem Wasserbade mit 5,3 g Aluminiumchlorid zusammengeschmolzen, dann werden 40 ccm Benzol dazugegeben und das Ganze auf etwa 40° erwärmt. Nach Entweichen der Hauptmenge Salzsäure schüttet man noch etwas Aluminiumchlorid dazu und läßt einige Stunden stehen. Darauf wird das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, das überschüssige Benzol mit Dampf abdestilliert und der Rückstand abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zwar war auch hierbei die Ausbeute nicht immer befriedigend, aber doch erheblich besser als bei der ersten Methode. Der Sm. des Sulfons liegt bei 172°.

Umsetzungen des 2-Nitro-4-phenylsulfon-1-chlorbenzols.

1. Mit Hydrazin.

3 g Sulfon, in Alkohol gelöst, werden zum Sieden erhitzt und mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheiden sich leuchtend rote Nadeln ab, die beim Erkalten die ganze Lösung erfüllen; aus Alkohol umkristallisiert schmelzen sie bei 194°.

1) R. tr. ch. 35.[109].

Ausbeute an 2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydrazin quantitativ.

0,1224 g Sbst.: 0,1004 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{11}O_4N_3S$ Ber. S 10,92 Gef. S 11,27.

2. Mit Ammoniak.

2 g Sulfon wurden mit 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol im Bombenrohr 2 Stunden auf 150° erhitzt; beim Erkalten fielen gelbe, fettglänzende Kristalle des 2-Nitro-4-phenylsulfon-1-amidobenzols aus, die sich aus Alkohol als Täfelchen vom Sm. 172° abschieden. Ausbeute quantitativ.

0,1248 g Sbst.: 0,1058 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$ Ber. S 11,51 Gef. S 11,64.

3. Mit Anilin.

1,75 g Sulfon wurden mit 1,5 g Natriumacetat, 1 g Anilin und 28 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden lang gekocht; nach dem Erkalten fiel das 2-Nitro-4-phenylsulfon-diphenylamin in Form orangegelber Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 144° schmolzen.

0,1430 g Sbst.: 0,0941 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{14}O_4N_2S$ Ber. S 9,04 Gef. S 9,04.

4. Mit Natriummalonester.

0,6 g Natrium in 20 ccm trocknem Äther läßt man auf 3 g Malonsäuredimethylester einwirken, gibt nach beendigter Reaktion 3 g Sulfon, in 50 ccm Benzol gelöst, dazu und erwärmt 7 Stunden auf dem Wasserbade. Dann wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert; der 2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylmalonsäuredimethylester fällt harzig aus, kristallisiert aber aus Methylalkohol in gelblichen Prismen und schmilzt bei 122°. Ausbeute 70%; 0,5 g Sulfon blieben unverändert zurück.

0,2062 g Sbst.: 0,1323 g $BaSO_4$.
$C_{17}H_{15}O_8NS$ Ber. S 8,14 Gef. S 8,31.

5. Mit Natriumacetessigester.

0,6 g Natrium, in feine Stäbchen geschnitten, läßt man mit 20 ccm trocknem Äther und 3 g Acetessigester einige Stunden stehen, erwärmt schwach auf dem Wasserbade und gibt eine Lösung von 3 g Sulfon in 50 ccm Benzol dazu. Das Reaktionsgemisch wird 10 Stunden gekocht; es scheidet sich dabei ein brauner Bodensatz ab. Dann wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und der freie 2-Nitro-4-phenylsulfon-malonester mit Salpetersäure ausgefällt. Er sammelt sich als Öl am Boden des Gefäßes an und wird nach einigen Tagen fest; aus Alkohol umkristallisiert schmilzt er bei 110°.

0,1732 Sbst.: 0,1087 g $BaSO_4$.
$C_{17}H_{14}O_7NS$ Ber. S 8,51 Gef. S 8,62.

6. Mit Natriummethylat.

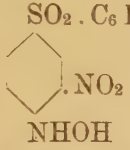
Eine Lösung von 0,23 g Natrium in 5 ccm Methylalkohol wird eingegossen in eine siedend heiße Lösung von 3 g Sulfon in 20 ccm Benzol; nach halbstündigem Kochen wird das Benzol mit Dampf abgeblasen; es bleiben etwa 2,5 g braunes Harz zurück, das sich aus Alkohol leicht umkristallisieren läßt. Man erhält hellgelbe Nadeln des 2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylmethyläthers vom Sm. 102°.

0,2377 g Sbst.: 0,4628 g CO_2, 0,0828 g H_2O.
$C_{13}H_{11}O_5NS$. Ber. C 53,27, H 3,78,
Gef. C 53,12, H 3,90.

Umsetzung des vorigen mit Hydroxylamin.

0,8 g $NH_2OH.HCl$, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 0,26 g Natrium in 5 ccm Alkohol versetzt, und das Ganze zu einer heißen Lösung von 3 g Methyläther in 10 ccm Alkohol gegeben.

Nach halbstündigem Kochen wird heiß vom entstandenen Natriumchlorid abgesaugt; beim Erkalten beginnt die Kristallabscheidung. Durch Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Den Rückstand bildeten orangegelbe Kristalle, die aber nach der Analyse neben dem erwarteten Hydroxylaminderivat



noch beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial enthielten.

Umsetzung des 2-Nitro-4-phenylsulfon-anisols mit Hydrazin.

1,5 g des Anisols in 15 ccm Alkohol werden in der Siedehitze mit 0,3 g Hydrazinhydrat versetzt und einige Stunden gekocht; es scheiden sich die leuchtend roten Nadeln des oben beschriebenen 2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydrazins aus. Sm. 194°. Ausbeute 1,25 g.

7. Mit Natriumphenolat.

0,7 g Natrium werden in 15 g geschmolzenen Phenol gelöst und mit 9 g Sulfon in 15 ccm Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; dann wird das überschüssige Phenol und das Benzol mit Dampf abgeblasen und der harzige Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Der 2-Nitro-4-phenylsulfon-diphenyläther bildet schwach gelbe Kristalle, die bei 89° schmelzen. Ausbeute 9 g.

0,1010 g Sbst.: 0,0676 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{13}O_5NS$. Ber. S 9,03. Gef. S 9,19.

8. β-2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin, $H_5C_6.SO_2.C_6H_3(NO_2).NH(OH)$.

1,2 g $NH_2OH.HCl$ in 15 ccm absolutem Alkohol wer-

den mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 8 ccm Alkohol versetzt und das Ganze zu 5,2 g 2-Nitro-4-phenylsulfon-diphenyläther in 15 ccm Alkohol gegeben. Nach halbtägigem Kochen saugt man vom Natriumchlorid ab und läßt das Filtrat eindunsten. Die zurückbleibenden gelben Kristalle des neuen Hydroxylamins werden mit Benzol vom Phenol befreit und schmelzen, aus Alkohol umkristallisiert, bei 138° unter Zersetzung. In Natronlauge sind sie mit tiefvioletter Farbe löslich.

0,0974 g Sbst.: 7,9 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{12}H_{10}O_5N_2S$. Ber. N 9,53. Gef. N 9,37.

O-Acetyl-β-2-nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin.

0,5 g des Hydroxylamins läßt man mit 2 g Acetanhydrid einige Stunden stehen, saugt dann ab und wäscht das gelbe Kristallpulver mit Äther nach; aus Aceton umkristallisiert schmilzt der Körper bei 155°. Ausbeute 0,3 g.

0,1425 g Sbst.: 9,9 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_2S$. Ber. N 8,34. Gef. N 8,01,

O-Benzoyl-β-2-nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin.

1,5 g β-2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin, in 8 ccm Pyridin gelöst, werden mit 0,7 g Benzoylchlorid versetzt; nach einigen Stunden wird eingerührt in 80 ccm 10%ige Essigsäure; hierbei scheidet sich ein hellrotes Öl am Boden ab, das nach einiger Zeit zu einem gelben Kristallkuchen erstarrt. Aus Alkohol oder aus Aceton durch Fällen mit Alkohol erhält man Kristalle vom Sm. 144°.

0,1279 g Sbst.: 7,6 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{19}H_{14}O_6N_2S$. Ber. N 7,04. Gef. N 6,89.

3,4-Diamino-diphenylsulfon.

Zu einer Lösung von 1 g β-2-Nitro-4-phenylsulfon-

phenylhydroxylamin in 25 ccm Ammoniak gibt man 20 ccm Schwefelammonium-Lösung; beim Aufkochen verschwindet die violette Farbe und ein gelber Niederschlag setzt sich ab; aus Alkohol erhält man ihn in orangegelben Blättchen, die bei 173° schmelzen.

0,1038 g Sbst.: 10,3 ccm N (19°, 754 mm).
$C_{12}H_{12}O_2N_2S$. Ber. N 11,30. Gef. N 11,51.

Versuch zur Darstellung des β-2-Nitro-4-phenylsulfon-phenylhydroxylamin-methyläthers.

2 g des Hydroxylaminderivates wurden mit 50 ccm n-Natronlauge und 2 g Dimethylsulfat geschüttelt und nach einigen Stunden mit Schwefelsäure angesäuert; es fielen gelbe Flocken aus, doch gelang es mir nicht, diese durch Umkristallisieren zu reinigen, ich erhielt stets nur amorphe, harzige Produkte.

Umsetzungen des 4-Nitro-2-phenylsulfon-1-chlorbenzols.

1. Mit Hydrazin.

Eine Lösung von 1 g Sulfon in Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit 0,35 g Hydrazinhydrat versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden kristallisiert das 4-Nitro-2-phenylsulfon-phenylhydrazin aus. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, man erhält daraus gelbe Kristalle, die bei 187° schmelzen. Ausbeute 0,6 g.

0,1225 g Sbst.: 15,2 ccm N (19°, 748 mm).
$C_{12}H_{11}O_4N_3S$. Ber. N 14,34. Gef. N. 14,28.

2. Mit Ammoniak.

2 g Sulfon werden mit 10 ccm mit Ammoniak gesättigten Alkohols im Bombenrohr 2 Std. auf 150° erhitzt; beim Öffnen des Rohres erstarrt die dunkle Lösung zu einem gelben Kristallbrei von 4-Nitro-2-phenylsul-

fon-anilin. Er wird auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Sm. 176°. Ausbeute 50 %.

0.1055 g Sbst.: 9,5 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10,07. Gef. N 10,31.

3. Mit Anilin.

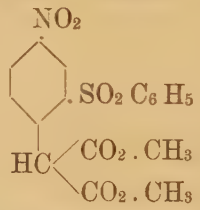
1,2 g Ausgangsmaterial werden mit 1,7 g Anilin und 1,2 g Natriumacetat in 10 ccm Alkohol einen Tag lang unter Druck auf 130° erhitzt; bald nach dem Öffnen des Rohres scheiden sich schöne große gelbe Kristalle des 4-Nitro-2-phenylsulfon-diphenylamins aus. Sm. 145°.

0,1822 g Sbst.: 0,1221 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{14}O_4N_2S$. Ber. S. 9,04. Gef. S 9,20.

4. Mit Natriummalonester.

Man läßt 0,6 g Natrium mit 20 ccm trocknem Äther und 3 g Malonsäuredimethylester einen halben Tag stehen, fügt eine Lösung von 3 g Sulfon in 50 ccm Benzol hinzu und erhitzt einen Tag lang auf dem Wasserbade. Dann wird wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Salpetersäure versetzt. Der freie Ester



fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber bald und wird dann aus Alkohol umkristallisiert. Fast farblose Nadeln, Sm. 136°. Ausbeute 1,4 g.

0,2583 g Sbst.: 7,9 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{17}H_{15}O_8NS$ Ber. N 3,57. Gef. N 3,60.

5. Mit Natriumacetessigester.

Die Umsetzung des Sulfons mit Natriumacetessigester,

in derselben Weise vorgenommen wie mit Natriummalonester, ergab nur ein schmieriges Produkt, das noch nicht rein zu erhalten war.

6. Mit Natriummethylat.

Eine Lösung von 0,19 g Natrium in 5 ccm Methylalkohol wird eingegossen in eine Lösung von 2,5 g Sulfon in 30 ccm Benzol; dann wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abblasen des Benzols bleiben gelbe Kristalle des 4-Nitro-2-phenylsulfon-anisols zurück, die nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol bei 208° schmelzen. Ausbeute 2 g.

0,1987 g Sbst.: 0,3857 g CO_2, 0,0607 g H_2O

$C_{13}H_{11}O_5NS$. Ber. C 53,27, H 3,78.

Gef. C 52,96, H 3,42

7. Mit Natriumphenolat.

0,24 g Natrium werden in 5 g Phenol gelöst und eine Lösung von 3 g Sulfon in Benzol dazugegeben. Das Gemisch wird dann 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf werden Phenol und Benzol mit Dampf übergetrieben. Der 4-Nitro-2-phenylsulfon-diphenyläther bleibt als braunes Harz zurück, das aus Alkohol in Form gelblicher Stäbchen kristallisiert. Sm. 149°. Ausbeute 2,6 g.

0,1678 g Sbst.: 0,1080 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{13}O_5NS$. Ber. S 9,03. Gef. S. 8,84.

Versuch, β-4-Nitro-6-phenylsulfon-phenylhydroxylamin darzustellen.

0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm heißem Alkohol wurden mit einer Lösung von 0,26 g Natrium in 5 ccm Alkohol versetzt und zu 3,55 g Phenyläther in 20 ccm Alkohol gegeben; das Ganze wurde 40 Stunden auf dem Wasserbade gekocht; beim Erkalten kristallisierten 2,7 g Ausgangsmaterial wieder aus. Von dem Filtrat

hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels ein geringer Rückstand, der sich in Alkali mit blutroter Farbe löste, aber nicht zu einer Analyse ausreichte.

Umsetzung des 4-Nitro-6-phenylsulfon-diphenyläthers mit Hydrazin.

2 g Diphenyläther in 40 ccm Alkohol werden heiß mit 0,5 g Hydrazinhydrat versetzt, die Lösung färbt sich blutrot. Nach 12stündigem Kochen wird heiß abgesaugt, auf dem Filter bleiben schöne gelbe Kristalle des schon oben beschriebenen 4-Nitro-6-phenylsulfon-phenylhydrazins vom Sm. 186° zurück. Ausbeute 0,5 g.

III. A) Versuche mit den Nitrochlorphenylsulfinsäuren.

3-Nitro-4-chlorphenylsulfinsäure,
$C_6H_3.(SO_2H)^1(NO_2)^3Cl^4$.

10 g 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfochlorid in 150 ccm absolutem Alkohol werden mit 10 g Zinnchlorür und 3,4 ccm konzentrierter Salzsäure in 60 ccm Alkohol versetzt; die Lösung erwärmt sich dabei auf etwa 30—35°. Nach beendigter Reaktion wird mit fester Soda übersättigt, über Nacht stehen gelassen und nach Erwärmen auf dem Wasserbade abgesaugt. Aus dem Filtrat wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit konzentrierter Salzsäure die Sulfinsäure als bald erstarrendes Öl ausgefällt. Der aus der alkoholischen Lösung abfiltrierte Zinnsäure enthaltende Niederschlag wird mit Wasser ausgezogen; aus dieser Lösung läßt sich beim Ansäuren noch eine weitere Menge der Sulfinsäure gewinnen; doch ist die Ausbeute daran im ganzen nur mäßig; der Sm. liegt bei ungefähr 96°.

3-Nitro-4-chlorbenzol-1-methylsulfon,
$C_6H_3.(SO_2.CH_3)^1.(NO_2)^3.Cl^4$.

1. Eine Lösung von 1 g der Sulfinsäure in wenig Methylalkohol wird mit 0,1 g Natrium in 2,5 ccm Methylal-

kohol und mit 0,65 g Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; nach teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich Kristalle des 3-Nitro-4-chlorbenzol-1-methylsulfons vom Sm. 119° ab.

2. Darstellung desselben Stoffes nach Wietig. 35 g Chlorbenzol werden nach und nach in 100 g rauchender Schwefelsäure unter Umschütteln gelöst und, nach dem Erkalten in 750 ccm eiskalte, gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Das ausgeschiedene p-chlorbenzolsulfonsaure Natrium wird getrocknet, mit fast der gleichen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die 10fache Menge Eis dazugegeben und das Sulfochlorid nach etwa zwei Stunden abfiltriert; aus Äther umkristallisiert schmilzt es bei 53°.

Zu 50 ccm kochendem Wasser gibt man 10 g Zinkstaub und dann 20 g des Sulfochlorids in kleinen Mengen. Die Mischung wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. Den aus Zinkstaub und sulfinsaurem Zink bestehenden Rückstand erwärmt man 10 Minuten mit einer Lösung von 10 g Pottasche in 50 ccm Wasser, filtriert heiß, läßt das Filtrat erkalten und fällt die p-Chlorsulfinsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus.

10 g Sulfinsäure werden in wenig absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol versetzt. Das entstandene sulfinsaure Natrium wird mit 6,5 g Jodmethyl 8 Stunden gekocht; beim Abkühlen kristallisiert das p-Chlorphenylmethylsulfon teilweise aus; der Rest wird mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 97°.

0,1708 g Sbst.: 0,1265 g Ag Cl

$C_7 H_7 O_2 Cl S$. Ber. Cl 18,60. Gef. Cl 18,32.

25 g dieses Sulfons werden in etwa der achtfachen

Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf -5^0 abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer eiskalten Mischung von 6 ccm Salpetersäure (1,52) und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden gießt man in 750 ccm Eiswasser. filtriert und kristallisiert das 3-Nitro-4-chlorphenylmethylsulfon aus Alkohol um. Sm. 120^0.

0,1606 g Sbst.: 8,5 ccm N (19^0, 741 mm).

$C_7 H_6 O_4 N Cl S$. Ber. N 5,95. Gef. N 6,03.

3-Nitro-4-chlorphenyl-hydrochinonsulfon, $(NO_2) Cl C_6 H_3 . SO_2 . C_6 H_3 (OH)_2$.

Zu 6,4 g 3-Nitro-4-chlorphenylsulfinsäure, in Wasser gelöst, werden nach und nach 3 g Chinon gegeben; beim Erwärmen scheidet sich das Additionsprodukt als gelblicher Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man ein weißliches Kristallpulver vom Sm. 232^0.

0,1921 g Sbst.: 0,3066 g CO_2, 0,0452 g H_2O

$C_{12} H_8 O_6 N Cl S$. Ber. C 43,79, H 2,45.

Gef. C 43,54, H. 2,63.

Umsetzungen des 3-Nitro-4-chlorphenyl-hydrochinonsulfons.

1. Mit Hydrazin.

1 g Sulfon, in Alkohol gelöst, wurde siedend heiß mit 0,3 g Hydrazinhydrat versetzt; die orangegelbe Lösung färbt sich hierbei blutrot. Dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf der Alkohol teilweise abdestilliert. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein rotes Öl ab; da dieses Öl, vermutlich das 2-Nitro-4-hydrochinonsulfon-phenylhydrazin, nicht kristallin zu erhalten war, kondensierte ich es mit Aceton. Es wurde dazu in einer Mischung von Salzsäure und Alkohol gelöst und 0,5 ccm Aceton dazugetropft. Das Hydrazon $C_6 H_3 (OH)_2 . SO_2 . C_6 H_3 (NO_2) . NH . N : C (CH_3)_2$ fiel

als orangefarbiger Niederschlag aus. Es schmolz, aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert, bei 230°.

0,1467 g Sbst.: 14,9 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{15}H_{15}O_6N_3S$. Ber. N 11,52. Gef. N 11,67.

2. Mit Anilin.

1 g Sulfon in 15 ccm Alkohol wurde mit 1 g Natriumacetat und 1 g Anilin 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht; durch Verdunsten des Lösungsmittels war eine Kristallisation des Reaktionsproduktes nicht zu erreichen, es blieb nur ein dunkelrotes Harz zurück. Aus der alkoholischen Lösung wurde mit Salzsäure ein dunkles Öl ausgefällt, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol glänzende goldgelbe Blättchen vom Sm. 183° ergab. Sie waren das erwartete 3-Nitro-4-phenylamino-2',5'-dioxy-diphenylsulfon.

3,002 mg Sbst.: 0,181 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{18}H_{14}O_6N_2S$. Ber. N 7,26. Gef. N 7,00.

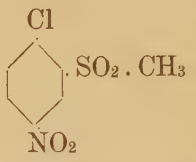
2-Chlor-5-nitrophenylsulfinsäure, $C_6H_3.(SO_2H)^1.(NO_2)^5.Cl^2$.

10 g 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfochlorid werden mit 25 g kristallisiertem Natriumsulfit in 35 ccm Wasser 3 Stunden lang geschüttelt, bis das Sulfochlorid gelöst ist; ab und zu prüft man auf alkalische Reaktion, gibt etwas Natronlauge dazu, um die Bildung von Schwefeldioxyd zu verhindern, und kühlt das Reaktionsgemisch, um der Hydrolyse des Sulfochlorids entgegenzuwirken. Dann wird filtriert, gut mit Eis gekühlt und die Sulfinsäure durch langsamen Zusatz von konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 5,5 g Rohprodukt; aus der Mutterlauge lassen sich durch Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben noch etwa 1,5 g gewinnen. Sm. 139°.

4-Nitro-6-methylsulfon-1-chlorbenzol, $C_6H_3.(SO_2CH_3)^6.(NO_2)^4.Cl^1$.

1,5 g Sulfinsäure werden in wenig Methylalkohol ge-

löst und mit 0,16 g Natrium in 4 ccm Methylalkohol und 1,9 g Jodmethyl versetzt; es tritt Rotfärbung ein und das Sulfon



scheidet sich als gelber Niederschlag ab; beim Erwärmen verschwindet die rote Farbe wieder. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert; schön ausgebildete farblose Nadeln oder glänzende Blättchen; ihr Sm. liegt bei 167—168° in Übereinstimmung mit den Angaben Wietigs.

2-Chlor-5-nitro-2′,5′-dioxy-diphenylsulfon, $C_6H_3Cl(NO_2).SO_2.C_6H_3(OH)_2$.

Eine wässrige Lösung der 2-Chlor-5-nitrophenylsulfinsäure wird in der Wärme solange mit Chinon in kleinen Portionen versetzt, als die gelbe Farbe des Chinons noch verschwindet; die Lösung trübt sich und nach und nach fällt ein schwach gefärbter Niederschlag des diphenylsulfons aus; durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man fast farblose Nadeln, die bei 123° unter Aufschäumen schmelzen; in heißem Wasser sind sie sehr schwer, in kaltem unlöslich.

0,1085 g Sbst.; 0,1739 g CO_2, 0,0251 g H_2O.
$C_{12}H_8O_6NClS$. Ber. C 43,79, H 2,45.
Gef. C 43,72, H 2,59.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird das Sulfon wieder fest und schmilzt dann von neuem bei 196°; doch konnte ich noch nicht sicher feststellen, welcher Körper dabei entsteht. Der Stoff kristallisiert aus der zwanzigfachen Menge 50-prozentigen Alkohols in farblosen Kryställchen vom Schmp, 198° und ist noch halogenhaltig.

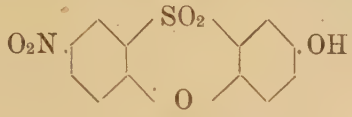
Sein S-gehalt deutet darauf hin, daß er nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2\,C_{12}H_8O_6NClS - HCl = C_{24}H_{15}O_{12}N_2ClS_3$$

0,2668 g Sbst.: 0,1940 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{15}O_{12}N_2ClS_2$. Ber. S 10,29. Gef. S 9,98.

Intramolekulare Salzsäureabspaltung aus dem Sulfon: 3-Nitro-6-oxy-phenoxthin-dioxyd.



2 g des Sulfons, in Alkohol gelöst, wurden heiß mit 0,7 g Hydrazinhydrat versetzt; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich gelbe Kristalle aus; sie wurden mit Alkohol und dann mit heißem Wasser ausgewaschen; aus viel heißem Alkohol setzten sie sich in schönen gelben Nadeln vom Sm. 292—293° ab. Ihr N-gehalt stimmte nicht auf die Formel $C_{12}H_{11}O_6N_3S$ des erwarteten substituierten Hydrazins, sondern auf

$$C_{12}H_8O_6NCl - HCl:$$

02744 g Sbst.: 12,2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{12}H_{11}O_6N_3S$ Ber. N 12,95. $C_{12}H_7O_6NS$. Ber. N 4,78. Gef. N 5,13.

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin oder Natriummethylat auf das 2-Chlor-5-nitrophenyl-2′, 5′-dioxy-diphenylsulfon:

a) 2 g Sulfon wurden mit 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol 6 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt; nach dem Erkalten hatten sich große braune Kristalle ausgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert gelbe Nadeln vom Sm. 290° lieferten.

b) 2 g Sulfon in 10 ccm Alkohol wurden mit 2 g Na-

triumacetat und 2 g Anilin 6 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt; das Reaktionsprodukt kristallisierte in der Kälte in braunen Nadeln aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Sm. 292° zeigten.

c) 0,23 g Natrium in 5 ccm Methylalkohol gelöst wurden eingegossen in eine heiße Lösung von 3,3 g Sulfon in 10 ccm Methylalkohol; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade setzte sich ein gelber, kristalliner Stoff ab; er wurde abgesaugt und mit Alkohol und dann mit Essigsäure ausgewaschen. Seinen Schmp. fand ich nach dem Umkristallisieren wiederum bei 292—293°. Die Mischschmelzpunkte aller vier auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate zeigten keine Depression.

B) p-Toluolsulfinsäure aus Na-malonester und p-Toluolsulfochlorid.

13,2 g Malonsäuredimethylester in 60 ccm trocknem Äther gelöst werden mit 2,3 g Natrium umgesetzt; der Natriummalonsäureester wird mit 9,5 g p-Toluolsulfochlorid 6 Stunden erwärmt. Dann wird mit Wasser ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung mit Salpetersäure die p-Toluolsulfinsäure in Form seidenglänzender Blättchen vom ungefähren Sm. 80° ausgefällt. Ausbeute 6—7 g [theoretisch 7,8 g]. Daneben bildet sich Äthantetrakarbonsäuremethylester, der beim Verdunsten der mit Wasser ausgezogenen und getrockneten Ätherschicht in derben weißen Kristallen zurückbleibt. Sm. 135°.

Die p-Toluolsulfinsäure wurde zur weiteren Charakterisierung mit Chinon zu p-Toluyl-dioxy-phenylsulfon umgesetzt.

4-Methyl-2,5-dioxy-diphenyl-sulfon
$CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_3(OH)_2$.

1,6 g Sulfinsäure in 40 ccm Wasser werden mit 1,1 g Chinon einige Zeit erwärmt, bis die gelbe Farbe des Chi-

nons verschwunden ist. Das Additionsprodukt scheidet sich dabei als kristalliner Niederschlag aus; durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser erhält man es als schwach rötliches Kristallpulver (2,2 g). Sm. 212°.

0,1993 g Sbst.: 0,1757 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_4S$. Ber. S 12,12. Gef. S 12,11.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Carl Wehmer wurde ich, Ernst Wehmer, am 14. Juli 1895 zu Magdeburg geboren. Ich besuchte zunächst die Vorbereitungsschule und und darauf das Realgymnasium meiner Vaterstadt. Nach bestandener Notreifeprüfung trat ich am 6. August 1914 als Kriegsfreiwilliger beim Magdeburgischen Fußartillerie-Regiment Nr. 4 ein. Vom November 1914 bis zum Waffenstillstand war ich an der Front in Rußland, in der Ukraine und in Frankreich.

Anfang Februar 1919 begann ich mein Studium an der Universität Marburg, ging im Herbst desselben Jahres nach Leipzig und im Sommer 1920 nach München, wo ich die beiden Verbandsprüfungen ablegte. Seit dem W.-S. 22/23 bin ich an der Universität Göttingen immatrikuliert.

Meine akademischen Lehrer waren:

v. Auvers, Strecker, Weigel, Richarz, Neumann in Marburg;

Hautzsch, Wiener, Böttger, Schaefer, Rassow in Leipzig;

Paul, Fajans, v. Groth, Sommerfeld in München;

Borsche, Coehn, Windaus, Kötz, Hückel in Göttingen.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet.